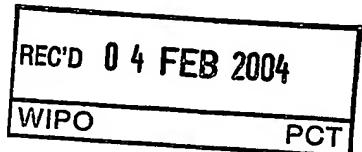


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

Rec'd PCT/PTO 15 FEB 2005

*HJ***10/524752**

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 55 604.0**Anmeldetag:** 28. November 2002**Anmelder/Inhaber:** Vacuumschmelze GmbH & Co KG, Hanau/DE**Bezeichnung:** Verfahren zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers und eines gebundenen anisotropen Magneten daraus**IPC:** H 01 F, B 22 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 8. Dezember 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

*Ebert*

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

### Beschreibung

Verfahren zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers und eines gebundenen anisotropen Magneten daraus

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers mit den oberbegrifflichen Merkmalen des Patentanspruchs 1 bzw. einen gebundenen anisotropen Magneten aus einem solchen Pulver.

10

Bei der Herstellung von Nd-Fe-B-Sintermagneten entstehen gesinterte Magnetreste, die auch als Magnetschrott bezeichnet werden. Dieser Magnetschrott setzt sich beispielsweise aus Endstücken von Rohmagneten, z. B. von werkzeug- oder isostatisch gepressten Teilen oder Blöcken, magnetisch oder maßlich unbrauchbaren bzw. fehlerhaft beschichteten Teilen sowie Übermengen zusammen. Dieser Magnetschrott besitzt einen relativ hohen Metallwert. Eine Wiederverwertung zur Herstellung von Magneten bereitet jedoch Probleme bzw. hohe Kosten, da dieses Material in diesem Zustand Verunreinigungen, mit z. B. Ni, C, O aufweist, welche eine Recyclierung erschweren. Die derzeitigen Recycliermöglichkeiten bestehen in dem Einsatz des Magnetschrotts in einer Neuschmelze, wobei ein Verschnitt mit einer Neueinwaage vorgenommen wird. Ferner ist es möglich, den Magnetschrott zu mahlen, Ni-Verunreinigungen weitgehend abzutrennen und in einer Mischung mit einem weiteren, neu hergestellten Pulver geeigneter Zusammensetzung zu Sintermagneten zu verarbeiten. Letztendlich ist auch das Regenerieren über eine Direktreduktion mit Kalzium bekannt. Bei diesen Recyclierwegen zur Herstellung neuer Sintermagnete ergeben sich Einbußen in der Magnetqualität oder hohe Kosten. Wegen dieser Schwierigkeiten bei der Recyclierung haben sich bereits große Mengen Magnetschrott angesammelt.

35

Für die Herstellung von kunststoffgebundenen Magneten wären Verunreinigungen durch die Verwendung von Magnetschrott nahezu unerheblich, da sie über ihr Volumen nur eine unbedeutende

Verdünnung darstellen würden. Wenn allerdings der Magnetschrott gemahlen und das Pulver zu gebundenen Magneten verarbeitet werden soll, besteht das Problem, dass beim Mahlen die Koerzitivfeldstärke ( $H_c$ ) stark abnimmt, sofern das Material nicht sogar bereits zuvor  $H_c$ -Mängel aufweist. Durch die Lagerung des Magnetpulvers an Luft werden die Oberfläche und damit die Magneteigenschaften durch Keimbildung weiter geschädigt. Derartige Magnete wären folglich selbst bei einem Einsatz bei mäßigen Temperaturen oder schwachen Gegenfeldern nicht stabil.

Zur Herstellung hochwertiger anisotroper gebundener Magnete auf Basis Nd-Fe-B ist aus der DE 199 50 835 A1 (Aichi Steel) ein sogenanntes HDDR-Verfahren bekannt. Dabei wird aus einer stückigen Nd-Fe-B-Schmelze mit isotroper Verteilung der c-Achsen der hartmagnetischen Kristalle durch Hydrierung und Dehydrierung in einem speziellen Prozess Pulver mit guter Anisotropie und Koerzitivfeldstärke gefertigt. Für diesen Prozess muss demnach eine homogene Schmelze eingesetzt werden, die kaum  $\alpha$ -Fe und freies Nd enthalten darf. Außerdem soll ein grobes stengelkristallines Material verwendet werden. Dieses Verfahren ist somit mit hohem Aufwand verbunden und entsprechend teuer.

Wie dies aus Fig. 2, welche die kristallographische Orientierung von Kristallen beim HDDR-Verfahren zeigt, ersichtlich ist, ergeben sich durch die Verwendung von einem Gussblock aus einer Legierung auf NdFeB-Basis als Ausgangsmaterial Probleme. Wie aus der linken Abbildung ersichtlich, weist ein Korn einer Mutterlegierung, welches einem Kristall entspricht, eine kristallographische Orientierung der c-Achse auf. Diese Orientierung ist üblicherweise verschieden zu den Orientierungen benachbarter Körner, d. h. es liegt eine regellose Verteilung der Orientierung der c-Achsen vor. Auch sind in der Schmelze die Körner relativ grob. Außerdem besteht das Problem von Inhomogenität durch grobe  $\alpha$ -Fe und Nd-reiche Ausscheidungen bzw. Anlagerungen.

Bei der Umkehrphasenumwandlung, welche in der mittleren bzw. rechten Zeichnung skizziert ist, bildet sich aus  $R_2Fe_{14}B$  erst ein Gemisch aus  $RH_2$ , Fe und  $Fe_2B$ , wobei R stellvertretend für

5 ein Seltenerdelement steht. Die Reaktionen werden so erklärt, dass sich die kristallographische Orientierung der c-Achse der  $Fe_2B$ -Phase nicht verändert, d. h. die Orientierung von  $Fe_2B$  stimmt mit der von dem Korn der Mutterlegierung überein. Letztendlich wird eine rekombinierte Mikrostruktur erhalten, 10 wobei die Pfeilzeichen die kristallographische Orientierung der c-Achse der  $R_2Fe_{14}BH_x$ -Phase darstellen. Wiederum stimmen diese Phasenorientierung mit der der Phase der Mutterlegierung des Korns überein.

15 Ein ähnlicher Prozess zur Herstellung von anisotropem R-T-B Magnetpulver, der ebenfalls auf der Hydrierung und Dehydrierung (HDDR) von erschmolzener Legierung beruht, und die Verwendung für gebundene Magnete, ist in der DE 693 15 807 beschrieben.

20 Problematisch bei technischen Durchführung des HDDR-Verfahrens nach dem Stand der Technik ist der Einfluss zahlreicher Parameter wie Temperaturen, Wasserstoffdrücke usw. einerseits, andererseits aber auch Zusammensetzung und Mikrostruktur des Ausgangsmaterials (Schmelze). Dies äußert sich in unterschiedlicher Anisotropie des erzeugten Pulvers, die z.B. als Verhältnis von Remanenz und Sättigungspolarisation ausgedrückt werden kann. Ein Verhältnis nahe 1 wird angestrebt, aber in der Praxis nicht erreicht.

30 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein verbessertes Verfahren zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers bzw. eines gebundenen Magneten aus einem solchen Pulver vorzuschlagen.

35 Diese Aufgabe wird durch das Verfahren zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers mit den Merkmalen des Patentan-

spruchs 1 bzw. 2 bzw. durch einen gebundenen Magneten aus einem derart hergestellten Pulver mit den Merkmalen des Patentanspruchs 18 gelöst.

- 5 Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand abhängiger Ansprüche.

Vorteilhafterweise wird ein Verfahren zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers unter Verwendung des für sich bekannten HDDR-Verfahrens hergestellt, wobei als Ausgangsmaterial jedoch nicht eine Schmelze mit isotroper Verteilung der c-Achsen der hartmagnetischen Kristalle, sondern anstelle dessen ein Magnetmaterial mit Anisotropie, also mit bereits orientierten Kristallen verwendet wird. Vorteilhafterweise kann somit Magnetschrott als Ausgangsmaterial verwendet werden.

Zweckmäßigerweise sollte das Ausgangsmaterial bereits orientierte Kristalle mit einer feineren Kristallgröße und einer homogeneren Verteilung von Fremdphasen, z. B. Oxiden,  $\alpha$ -Fe, Nd-reicher Phase, Borid verwendet werden. Während bei dem bekannten HDDR-Verfahren große Körner und grobe Ausscheidungen von unerwünschten Fremdphasen wie freies Eisen oder SE-reiche Phasen, oft im Bereich von mehren mm, in Kauf genommen werden müssen, wird bei dem hier beschriebenen Verfahren vorzugsweise ein Ausgangsmaterial mit einer mittleren Korngröße von weniger als 1 mm, einem hartmagnetischen Volumenanteil größer 90 % und Fremdphasen kleiner 0,5 mm verwendet. Insbesondere die Verwendung von Magnetschrott bietet ein Ausgangsmaterial, welches entsprechend einfach aufbereitbar ist und diese Bedingungen erfüllt. Die Anwendung der für sich bekannten Hydrrier- und Dehydrrier- bzw. Desorptionsvorgänge auf ein solches Ausgangsmaterial stellt letztendlich ein Pulver zur Verfügung, welches vorzugsweise kleiner 0,5 mm große Partikel aufweist. Vorteilhafterweise lässt sich aus diesem Pulver in einem ausrichtenden Magnetfeld ein gebundener Magnet herstellen.

len, welcher beispielsweise ein Energieprodukt BH<sub>max</sub> von mehr als 10 MGOe (80kJ/m<sup>3</sup>) bietet.

Das Magnetmaterial ist vorteilhafterweise ein Dauermagnetmaterial mit einer hartmagnetischen Phase SE<sub>2</sub>TM<sub>14</sub>B, wobei SE für ein Seltenerdelement einschließlich Y und TM für ein Übergangsmetall, z. B. Fe, Co, Ni steht. Außerdem können Zusätze Si, Zr, Tb, Ga, Al usw. einschließlich unvermeidbarer Anteile an C, O, N und S enthalten sein. Insbesondere bei Verwendung des Pulvers zur Fertigung eines kunststoff- oder metallgebundenen Magneten sind derartige Zusätze kaum oder nicht nachteilig.

Zweckmäßigerweise sollte das Ausgangsmaterial aus einem grobstückigen Material oder einem Pulver bestehen, bei dem die Kristallgröße höchstens 75 % der Partikelgröße beträgt. Dazu kann das Ausgangsmaterial vor der Hydrier-/Dehydrierbehandlung gemahlen und durch Siebung oder Fraktionierung sortiert und von Fremdphasenanteilen getrennt werden. Zweckmäßigerweise wird das Ausgangsmaterial zuvor nach Magnetqualitäten (Hc) getrennt gesammelt und gereinigt, um Verunreinigungen durch Entölen, Pyrolyseren, Separieren usw. zu minimieren. Weiterhin kann eine Reinigung der Materialoberflächen durch eine Glühung des Ausgangsmaterials im Vakuum, unter Edelgas oder Wasserstoff erreicht werden. Dabei können z.B. Desorptions-, Desoxidations- oder Decarburierungsreaktionen ausgenutzt werden.

Nach der Hydrier-/Dehydrierbehandlung wird vorteilhafterweise eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von weniger als 600°C unter einer Edelgas- oder Vakuumatmosphäre durchgeführt. Diese Behandlung reduziert evtl. noch enthaltene Spuren von Wasserstoff im Material und beseitigt Störungen in der Partikeloberfläche, so dass die Stabilität des Pulvers bzw. des daraus hergestellten Magneten erhöht wird. Dies drückt sich in geringeren irreversiblen Verlusten der gebundenen Magnete bei erhöhter Temperatur aus.

Vorzugsweise wird nach der HDDR-Behandlung oder nach der anschließenden Wärmebehandlung eine Mahlung auf die gewünschte Teilchengröße durchgeführt, wobei eine mittlere Teilchengröße 5 zwischen 5 und 400 $\mu\text{m}$  vorteilhaft ist. Das letztendlich erzielte Pulver wird vorteilhafterweise in kleineren Chargen geprüft und abschließend durch Mischen verschiedener Pulver homogenisiert. Insbesondere ist das Sieben vorteilhaft, um Pulveranteile größer 0,5 mm zu beseitigen.

10

Es wurde festgestellt, dass dieser Grobanteil jedoch nach weiterer Zerkleinerung und Sieben verwendet werden kann, ohne die Magneteigenschaften zu verschlechtern. Diese Erhöhung der Ausbeute stellt einen wesentlichen Vorteil des erfindungsge- 15 mäßen Verfahrens da. Beim herkömmlichen HDDR-Verfahren mit Schmelze als Ausgangsmaterial sind Eisen- und Nd-reiche Ausscheidungen kaum vermeidbar, die zum Teil über den Grobanteil nach der Behandlung abgetrennt werden können, aber unbrauchbar sind. Der Grobanteil des herkömmlichen Materials hat also 20 deutlich schlechtere Eigenschaften als der nach vorliegender Erfindung.

Um dem genannten Nachteil zu begegnen, wird beim herkömmlichen Weg versucht, das erschmolzene Ausgangsmaterial in einer zusätzlichen Homogenisierungsglühung zu verbessern, indem sich grobe Fremdphasenanteile gleichmäßiger verteilen und verfeinern sollen. Das gelingt erfahrungsgemäß nur sehr unvollständig, so dass die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens, das diese Homogenisierungsbehandlung bei hoher Temperatur nicht benötigt, und die gleichmäßigere und im wesentlichen partikelgrößenunabhängige Pulverqualität erhalten 30 bleiben.

Vorteilhaft ist auch, den Teilchengrößenanteil kleiner 32 $\mu\text{m}$  35 auf maximal 10 % zu beschränken, da dieser Feinanteil eine niedrigere Koerzitivfeldstärke als das restliche Material aufweisen kann.

Das Pulver kann abschließend beschichtet werden, um Korrosionseffekte und dergleichen zu vermeiden. Eine positive Wirkung haben z.B. organische Antioxidantien oder metallische Schichten. Durch die Beschichtung werden ebenfalls die irreversiblen Verluste bei erhöhter Temperatur reduziert und die Korrosionsbeständigkeit verbessert.

Letztendlich werden aus dem Pulver gebundene Magnete hergestellt, welche in vorteilhafter Ausführungsform einen Orientierungsgrad von mehr als 70 % (Anisotropieverhältnis  $>0,7$ ) aufweisen. Der Füllgrad von magnetischen Anteilen bzw. Partikeln bei einem solchen gebundenen Magneten kann in einer besonders bevorzugten Ausführungsform 63 oder mehr Vol.-% betragen. Bei den Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass unter Korngröße die Kristallgröße und nicht die Partikelgröße zu verstehen ist. Fremdphasen sind alle Phasenbestandteile, deren magnetische Eigenschaften ( $Br$ ,  $HcJ$ ) vorteilhafterweise um mehr als 50 % ungünstiger ausfallen, als bei der hartmagnetischen Phase. Unter Magnetschrott werden allgemein magnetische Metalle und Magnete verstanden, welche aus unterschiedlichen Gründen unbrauchbar sind. Beispielsweise kann der Magnetschrott aus maßlich, magnetisch, optisch oder unzureichend beschichteten Teilen bestehen.

Unter einem gebundenen Magneten wird ein Magnet verstanden, welcher aus einem Pulver, das die hartmagnetische Phase enthält, in einer Kunststoff- oder Metallmatrix gebunden ist. Der Füllgrad ist allgemein der prozentuale Volumenanteil (%) des Metallpulvers am Gesamtvolumen des Magneten.

Ein Ausführungsbeispiel wird anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Ablaufdiagramm für die Verfahrensschritte zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers und

Fig. 2 die kristallographische Orientierung in einem Korn vor, während und nach der Anwendung des für sich bekannten HDDR-Verfahrens und

5 Fig. 3 die kristallographische Orientierung des erfundungsgemäßen Ausgangsmaterials vor, während und nach der Anwendung des für sich bekannten HDDR-Verfahrens.

10 Wie dies aus Fig. 1 ersichtlich ist, werden einleitend als Ausgangsmaterial Magnetmaterialien mit Anisotropie, also mit bereits orientierten Kristallen und einem weitgehend homogenen, feinkörnigen Gefüge bereitgestellt. Vorzugsweise kann somit als Ausgangsmaterial Magnetabfall bzw. Magnetschrott  
15 bereitgestellt werden (Schritt S1).

Das Magnetmaterial weist bereits orientierte Kristalle auf, wobei die Kristallgröße feiner als im Fall der Bereitstellung eines Gussblocks aus einer Legierung auf NdFeB-Basis gemäß  
20 dem bekannten HDDR-Verfahren sein sollte. Bedingt durch das gewählte Ausgangsmaterial ergibt sich üblicherweise auch eine homogenere Verteilung von Fremdphasen, (z. B. Oxide,  $\alpha$ -Fe, Nd-reiche Phase, Borid), wodurch das HDDR-Verfahren besonders vorteilhaft anwendbar ist. Vorteilhafterweise wird als Ausgangsmaterial  $SE_2TM_{14}B$  verwendet, wobei SE für ein Seltenerdelement einschließlich Y und TM für ein Übergangsmetall einschließlich Fe, Co, Ni etc. steht. Möglich sind auch Zusätze, z. B. Si, Zr, Y, Tb, Ga, Al, Nb, Hf, W, V, Mo, Ti usw. einschließlich unvermeidbarer Anteile an C, O, N und S, wie dies  
30 allgemein bekannt ist.

Das Ausgangsmaterial wird vorteilhafterweise sortiert, insbesondere nach Magnetqualitäten und Magnetmaterialien sortiert (S2). Damit erreicht man eine besonders enge Verteilung der  
35 Koerzitivfeldstärken der Partikel.

Nachfolgend werden die einzelnen sortierten Chargen zweckmäßigerweise gereinigt, insbesondere entölt, pyrolysiert und separiert. Danach wird das Ausgangsmaterial auf eine gewünschte Pulvergröße gemahlen, insbesondere auf Pulver mit

5 Partikeln kleiner 0,5 mm (S3). Eine Reinigung durch Glühen in Vakuum, Edelgas oder Wasserstoff entfernt Sauerstoff und Kohlenstoff, insbesondere von der Oberfläche des Ausgangsmaterials.

10 Vorteilhaft ist auch eine Abtrennung von unerwünschten Verunreinigungen wie Schichtrückständen, Staub, etc., z.B. durch Siebung.

Es folgt das für sich aus DE 199 50 835 A1 bekannte HDDR-

15 Verfahren, wobei auf die dortige Beschreibung vollumfänglich Bezug genommen wird (S4 - S6).

Bei der HDDR-Behandlung wird in einem ersten Schritt eine Hydrierung bei niedriger Temperatur an dem Ausgangsmaterial, z.

20 B. einer Legierung auf NdFeB-Basis vorgenommen (S4). Die Legierung auf NdFeB-Basis absorbiert unter einem hohen Wasserstoffdruck und unterhalb einer Temperatur von insbesondere 600°C Wasserstoff, so dass sie zu einem Hydrid aus  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  wird, welches genügend Wasserstoff speichert, um eine Disproportionierungsreaktion zu induzieren bzw. auszulösen. Anschließend wird das Hydrid bei einer erhöhten Temperatur einer zweiten Hydrierung unterzogen (S5). Bei diesem Vorgang wird das Hydrid zur Disproportionierungsreaktion unter einem geeigneten Wasserstoffdruck, der nach dem Verbrauch des gespeicherten Wasserstoffs den für die Disproportionierungsreaktion benötigten Wasserstoff zuführt, auf eine Temperatur von 760°C bis 860°C erwärmt. Dadurch läuft unter einer geeigneten Reaktions- bzw. Umsetzungsgeschwindigkeit eine gleimäßige Phasenumwandlung ab, bei der ein Gemisch aus  $\text{NdH}_2$ , Fe und  $\text{Fe}_2\text{B}$  erzeugt wird. Dabei wird die  $\text{Fe}_2\text{B}$ -Phase derart ausgebildet, dass sie die ursprüngliche kristallographische Orientierung erhält und bei der Rekombination (S6) auf die neu

gebildeten  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner überträgt. Veranschaulicht ist die kristallographische Orientierung in den Skizzen der Figur 2. Ersichtlich ist, dass die kristallographische Orientierung der  $\text{Fe}_2\text{B}$ -Phase sowie die kristallographische Orientierung der 5  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase übereinstimmen.

In einem weiteren Schritt (S6) erfolgt zur Rekombination des Gemisches ein Dehydrierungs- bzw. Desorptionsvorgang, wobei NdFeB mit einer Submikron-Korngröße von vorzugsweise etwa 10 0,3 $\mu\text{m}$  ausgebildet wird.

Da die nach diesem Prozess hergestellten Pulverteilchen eine Vielzahl der Submicron-Körner enthalten, ist eine sehr gute Anisotropie dieser Körner entscheidend für die Anisotropie 15 des aus dem Pulver hergestellten Magneten.

Durch die Verwendung des bereits anisotropen Magnetmaterials als Ausgangsmaterial gelingt die Ausbildung der Anisotropie des erfindungsgemäß hergestellten Pulvers noch besser. Ein 20 wesentlicher Grund dafür liegt darin, dass bei der Zerkleinerung des HDDR-behandelten Materials Übergangszonen mit unterschiedlicher Orientierung vermieden werden. Dies wird im Folgenden und in den Figuren 2 und 3 noch weiter ausgeführt.

Ausgehend von den feineren Körnern des anisotropen Ausgangsmaterials < 1mm, bevorzugt < 0,1mm mittlere Korngröße, werden vorteilhafterweise noch kleinere Submikron-Korngrößen ausgebildet. Bei einer ersten Desorptionsstufe verläuft die Umkehrphasenumwandlung so gleichmäßig wie möglich, indem der 30 Wasserstoffdruck so hoch gehalten wird, dass die Desorptionsreaktion aufrechterhalten werden kann. Die rekombinierte  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Matrixphase wächst, indem sie in Übereinstimmung mit der kristallographischen Orientierung der  $\text{Fe}_2\text{B}$ -Phase ihre kristallographische Orientierung beibehält. Bei diesem Vorgang wird die Legierung wieder zu einem Hydrid aus  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ , 35 da in der Legierung noch eine große Menge an Wasserstoff vorhanden ist. Daher wird anschließend der Wasserstoff unter ei-

nem hohen Vakuum möglichst vollständig aus der Legierung dehydriert bzw. desorbiert.

Die rekombinierte Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Matrixphase weist in Übereinstimmung mit der ursprünglichen kristallographischen Orientierung einen hohen Grad an Ausrichtung mit der kristallographischen Kornorientierung auf, so dass dem Magneten bzw. Magnetpulver eine hohe Anisotropie verliehen wird. Gleichzeitig weist die Phase eine feine und gleichmäßig gekörnte Mikrostruktur auf, was eine hohe Koerzitivkraft Hc ergibt.

In der Fig. 3 ist das anisotrope Ausgangsmaterial vor und nach der HDDR-Behandlung dargestellt. Im Vergleich zur Fig. 3 wird deutlich, dass beim Zerkleinern des behandelten Materials die Richtung der Bruchfläche ohne Bedeutung ist. Bei herkömmlichen Verfahren ist es dagegen unvermeidlich, dass der Bruch durch Bereiche mit insgesamt verschiedener Orientierung verläuft. Als Folge davon weise manche Pulverpartikel im Inneren Gebiete verschiedener Orientierungen auf. Nach Ausrichtung dieser Partikel in einem Magnetfeld zur Herstellung eines anisotropen Magneten bleibt diese Fehlorientierung naturgemäß erhalten.

Da bei dem erfindungsgemäßen Prozess keine unterschiedlich orientierten Gebiete entstehen, wird ein noch höherer Anisotropiegrad des Pulvers (vorzugsweise über 0,8) erzielt.

Das erzeugte anisotrope Magnetpulver weist hervorragende magnetische Eigenschaften auf und kann zur Herstellung von beispielsweise gebundenen Magneten oder gesinterten Magneten verwendet werden.

Nach der HDDR-Behandlung wird vorteilhafterweise in einem weiteren Verfahrensschritt (S7) eine Prüfung kleinerer Charakteristiken vorgenommen. Nach Bedarf wird auch eine weitere Pulverisierung vorgenommen. Vorteilhaft ist oftmals auch eine Homogenisierung durch Mischen von Pulver mit verschiedenen Eigen-

schaften aus verschiedenen Chargen (S8). Dieses Pulver kann nachfolgend zur Herstellung gebundener Magnete in einem ausrichtenden Magnetfeld verwendet werden (S10). Möglich ist vor der Fertigung des gebundenen oder eines gesinterten Magneten 5 (S10) auch eine Beschichtung des Pulvers (S9).

Das erzeugte Magnetpulver wird in den Schritten nach der HDDR-Behandlung vorzugsweise durch Sieben von groben Anteilen größer 0,5 mm befreit. Bevorzugt werden Magnetpulver mit einem Teilchengrößenanteil < 32 µm von maximal 10 %. Auch ist 10 eine erneute Wärmebehandlung bis zu oder kleiner 600°C in Edelgas- oder Vakuumatmosphäre vorteilhaft.

Mit Blick auf die Legierung steht eine Vielzahl von Materialien zur Verfügung. Als Seltenerdelement können eines oder mehrere Seltenerdelemente aus beispielsweise der Gruppe Yttrium (Y), Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm) und Lutetium 20 (Lu) ausgewählt werden. Üblicherweise sind auch Eisen (Fe) und Bor (B) mit unvermeidbaren Verunreinigungen Bestandteil des Pulvers. Besonders bevorzugt wird als Seltenerdelement Neodym (Nd). Zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften können auch weitere Materialien, z. B. Ga oder Niob (Nb) hinzugefügt werden. Insbesondere sollten vorzugsweise eines oder mehrere Elemente aus Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Ge, Zr, Mo, In, Sn, Hf, Ta, W und Pb hinzugenommen werden, um die Koerzitivkraft und die Rechteckigkeit der Entmagnetisierungskurve zu verbessern. Durch die Hinzugabe des Elementes Co 30 kann die Curie-Temperatur der Legierung erhöht werden, um so bei erhöhten Temperaturen die magnetischen Eigenschaften zu verbessern.

Zur Durchführung des HDDR-Verfahrens kann insbesondere ein Hochfrequenzofen oder ein Schmelzofen verwendet werden, wie 35 er aus DE 199 50 835 Al für sich zum Durchführen des HDDR-Verfahrens bekannt ist.

Die Herstellung gebundener oder gesinterter Magneten kann in für sich bekannter Art und Weise durchgeführt werden. Beispielsweise kann das hergestellte Magnetpulver in einem Verhältnis von 3 Gew.-% mit einem festen Epoxypulver gemischt und dann durch eine mit einem Elektromagnet und einem Heizelement versehene Presse bei warmer Temperatur und einem Magnetfeld von z. B. 20 kOe (16 kA/cm) in Form gepresst werden. Bevorzugt wird jedoch die Fertigung von gebundenen Magneten mit einem Energieprodukt BH<sub>max</sub> von mehr als 10MGOe (80 kJ/m<sup>3</sup>).

Vorteilhafterweise hat ein solcher Magnet einen Orientierungsgrad von 70 % (Anisotropieverhältnis 0,7) oder mehr. Der Füllgrad magnetischer Anteile beträgt bevorzugt mindestens 63 Vol.-%.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers,  
bei dem

- 5 - mit einem Ausgangsmaterial auf Basis einer SE-TM-B-  
Legierung mit SE als Seltenerdelement einschl. Yttrium und TM  
als Übergangsmetall,
- durch einen ersten Hydrierungsvorgang (S4) mit einer Erhit-  
zung unter Wasserstoffdruck zur Erzeugung eines Hydrids und
- 10 - durch einen zweiten Hydrierungsvorgang (S5) zur Erzeugung ei-  
ner Phasenumwandlung, welche unter Wasserstoffdruck und einer  
die Phasenumwandlung induzierenden erhöhten Temperatur ab-  
läuft, ein Gemisch mit einer  $\text{TM}_x\text{B}$ -Phase, insbesondere  $\text{Fe}_2\text{B}$ -  
Phase erzeugt wird und
- 15 - ein Dehydrierungsvorgang mit einer Umkehrphasenumwandlung  
(HDDR-Verfahren) (S6) durchgeführt wird,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
- als das Ausgangsmaterial ein Magnetmaterial mit anisotroper  
Orientierung verwendet wird.

20

2. Verfahren zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers,  
bei dem

- mit einem Ausgangsmaterial auf Basis einer SE-TM-B-  
Legierung mit SE als Seltenerdelement einschl. Yttrium und TM  
als Übergangsmetall,
- durch einen ersten Hydrierungsvorgang (S4) mit einer Erhit-  
zung unter Wasserstoffdruck zur Erzeugung eines Hydrids und  
durch einen zweiten Hydrierungsvorgang (S5) zur Erzeugung ei-  
ner Phasenumwandlung, welche unter Wasserstoffdruck und einer  
die Phasenumwandlung induzierenden erhöhten Temperatur ab-  
läuft, ein Gemisch mit einer  $\text{TM}_x\text{B}$ -Phase, insbesondere  $\text{Fe}_2\text{B}$ -  
Phase erzeugt wird und
- ein Dehydrierungsvorgang mit einer Umkehrphasenumwandlung  
(HDDR-Verfahren) (S6) durchgeführt wird,
- 35 - wobei das Ausgangsmaterial als ein Magnetmaterial zumindest  
anteilig aus Magnetschrott besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem als Magnetmaterial ein Dauermagnetmaterial mit hartmagnetischer Phase  $SE_2TM_{14}B$  verwendet wird, wobei SE ein Seltenerdelement einschließlich Y und TM ein Übergangsmetall ist.  
5
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem als Übergangsmetall mindestens eines der Elemente Fe, Ni oder Co vorgesehen ist.
- 10 5. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem Zusätze einschließlich Anteile an C, O, N und/oder S enthalten sind.
- 15 6. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem als Ausgangsmaterial ein Magnetmaterial mit einer mittleren Korngröße kleiner 1 mm, einem hartmagnetischen Volumenanteil größer 90 % und/oder Fremdphasen kleiner 0,5 mm verwendet wird.
- 20 7. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem als Ausgangsmaterial ein Magnetmaterial mit einer mittleren Korngröße kleiner 0,1 mm verwendet wird.
8. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem das Ausgangsmaterial vor der Hydrier-/Dehydrierungsbehandlung gemahlen und gesiebt oder fraktioniert wird (S3).
- 30 9. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem als Ausgangsmaterial ein Magnetpulver mit einer Kristallgröße gewählt wird, welche höchstens 75 % der Partikelgröße beträgt (S3).
- 35 10. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem das Ausgangsmaterial gereinigt, insbesondere von Fremdphasenanteilen getrennt wird (S3).

11. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem das Ausgangsmaterial vor der Hydrier-/Dehydrierbehandlung durch eine Glühung in Vakuum, Edelgas oder Wasserstoff gereinigt wird (S3).

5

12. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem nach der Hydrier-/Dehydrierbehandlung eine Wärmebehandlung, insbesondere bei einer Temperatur bis zu 600°C, unter Edelgas- oder Vakuumatmosphäre durchgeführt wird.

10

13. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem das erzeugte Magnetpulver durch Mischen homogenisiert wird (S8).

15

14. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem das erzeugte Magnetpulver durch Sieben von einem groben Anteil größer 0,5 mm befreit wird.

20

15. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem das Magnetpulver mit einem Anteil an Teilchen < 32µm von maximal 10 % bereitgestellt wird.

16. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem das Magnetpulver beschichtet wird (S9).

17. Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch, bei dem B teilweise durch C substituiert ist.

30

18. Kunststoff- oder metallgebundener Magnet, hergestellt unter Verwendung eines mit einem Verfahren nach einem vorstehenden Anspruch erzeugten Magnetpulvers.

19. Magnet nach Anspruch 18, mit einem Energieprodukt BH<sub>max</sub> größer 80 kJ/m<sup>3</sup>.

35

20. Magnet nach Anspruch 18 oder 19, mit einem Orientierungsgrad gleich oder größer 70 %.

21. Magnet nach Anspruch 18, 19 oder 20, mit  
einem Füllgrad von magnetischen Anteilen von mindestens 63  
Vol.-%.

**Zusammenfassung**

Verfahren zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers und eines gebundenen anisotropen Magneten daraus

5

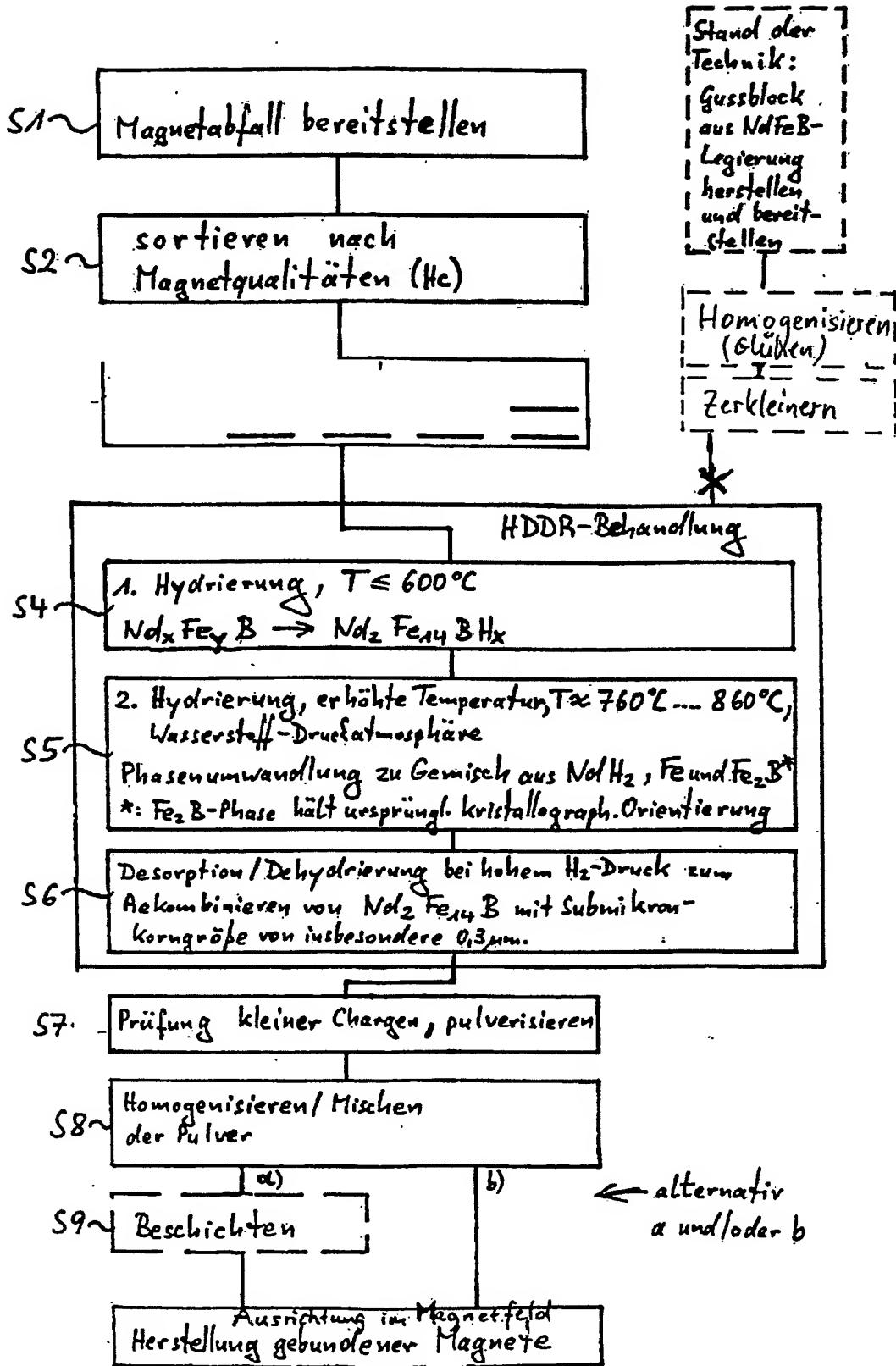
Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines anisotropen Magnetpulvers bzw. eines aus einem solchen Pulver hergestellten Magneten, wobei zur Herstellung des Pulvers ein Hydrier- und Dehydriervorgang auf das Ausgangsmaterial angewendet wird.

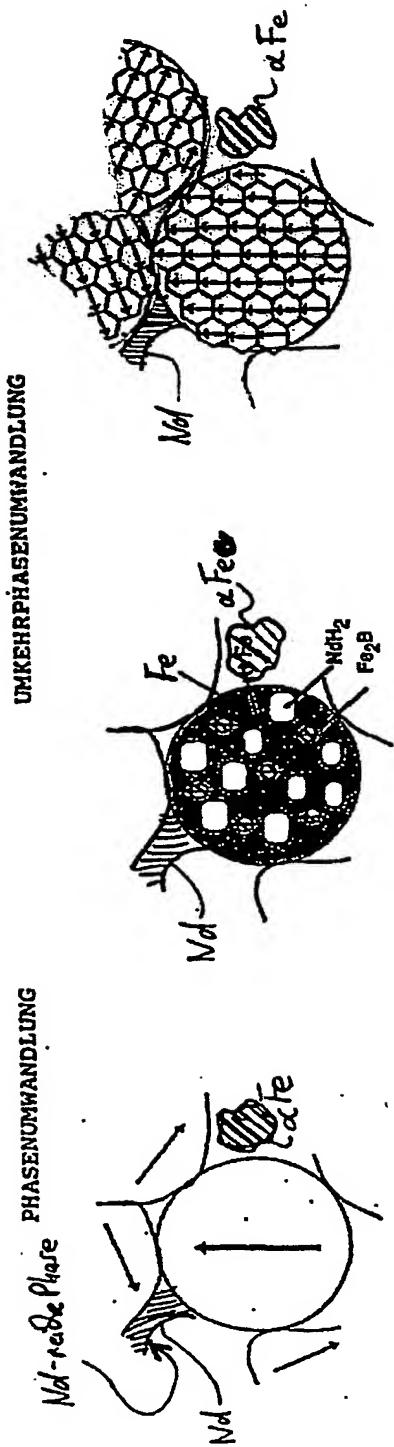
10

Dabei wird vorteilhafterweise als Ausgangsmaterial auf ein anisotrop orientiertes Magnetmaterial, insbesondere Magnet- schrott zurückgegriffen, so dass die aufwendige Verwendung einer Schmelze mit isotroper Verteilung der c-Achsen der hartmetallischen Kristalle nicht erforderlich ist.

Fig. 1

20





### (1) Korn der Mutterlegierung

: Pfeilzeichen stellt kristallographische Orientierung der c-Achse dar

### (2) Gemisch aus $RH_2$ , Fe und $Fe_2B$

: Pfeilzeichen stellt kristallographische Orientierung der c-Achse der  $Fe_2B$ -Phase dar  
(Orientierung von  $Fe_2B$  und Mutterlegierung stimmt überein)

### (3) Rekombinierte Mikrostruktur

: Pfeilzeichen stellt kristallographische Orientierung der c-Achse der  $R_2Fe_{14}BH_x$ -Phase dar  
(Orientierung der  $Fe_2B$ - und  $R_2Fe_{14}BH_x$ -Phasen stimmt überein)

Fig. 2 KRISTALLOGRAPHISCHE ORIENTIERUNG (Stand der Technik)

313

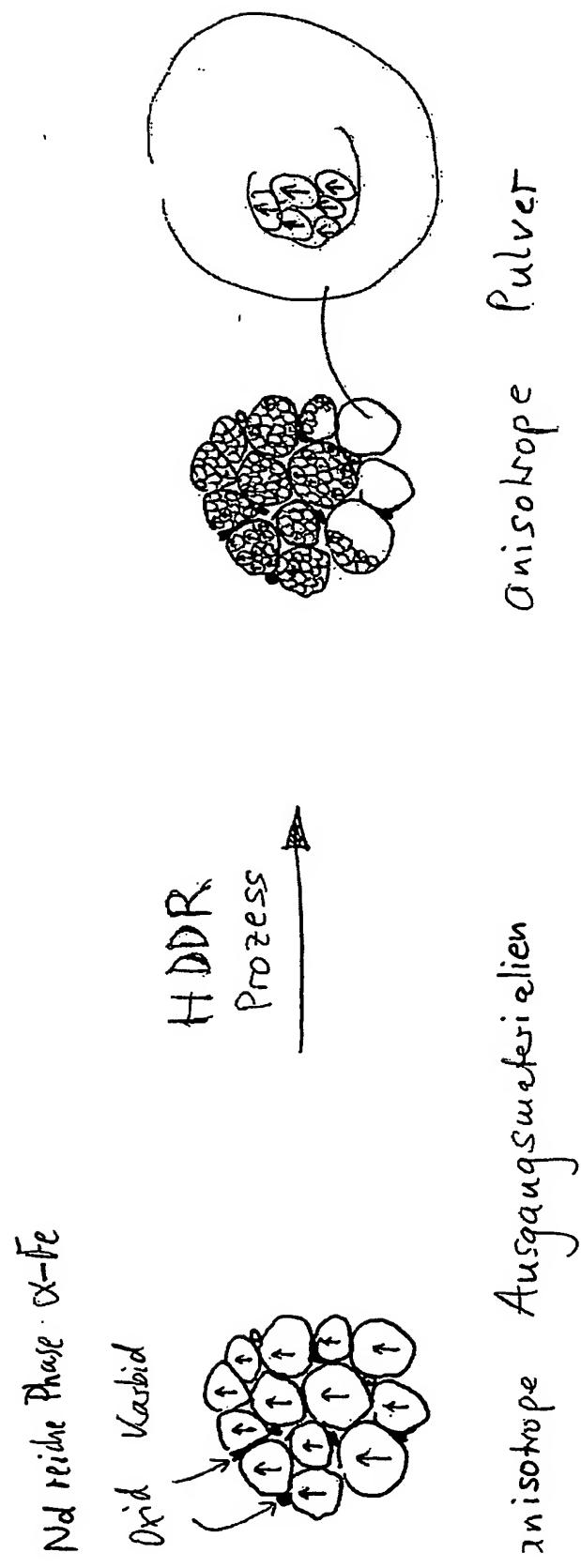


Fig 3